

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11279282  
PUBLICATION DATE : 12-10-99

APPLICATION DATE : 27-03-98  
APPLICATION NUMBER : 10081237

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : IGASE TSUTOMU;

INT.CL. : C08J 3/12 B29B 9/12 C08J 3/22 C08K 3/00 C08K 5/00 C08L101/00

TITLE : THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING ADDITIVE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition dispensing with specific adjustments of a specific gravity, weight and the like regarding additive pellets, having excellent peptidizing property and constant feeding property, capable of giving a master batch which can be diluted at a high dilution ratio and enabling the addition to a resin to be added by a base color method.

SOLUTION: The subject composition comprises a thermoplastic resin composition containing an additive characterized in that, in a master batch to be used in a feeding method, when the shape of a pellet is measured in the longitudinal direction (y), the lateral direction (x) and the vertical direction (z), the total of their maximum values, that is, the value of (x)+(y)+(z) is 4.6 mm or less, and the total of their minimum values is 0.9 mm or more; each of (x), (y) and (z) is 20% or more of their total; the orthogonal projection of the pellet is quadrate or rectangular; when two or more different compositions are used in a mixture, the ratio of the lengths of the adjacent two sides of an orthogonal projection is from 1 to 1.4, and letting the average and the standard deviation of the totals (n=10) of the lengths of the two sides which are obtained by measuring at 10 different points be (a) and (b), respectively, the value, (b)/(a), does not exceed 0.1.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-279282

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 3/12

C 0 8 J 3/12

Z

B 2 9 B 9/12

B 2 9 B 9/12

C 0 8 J 3/22

C 0 8 J 3/22

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

5/00

5/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-81237

(22)出願日

平成10年(1998)3月27日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 三宅 研

大阪府摂津市正雀本町1-20-30-404

(72)発明者 伊賀瀬 勉

大阪府吹田市岸辺北1-11-4

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 添加剤含有熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 供給方式に用いるマスターバッチにおいて、ペレットの形状を縦(y)横(x)高さ(z)の方向から長さを測定して、その最大値の合計、すなわちx+y+zの値が4.6mm以下の大きさで、かつ、最小値が0.9mm以上の形状を持ち、かつxyzのそれぞれの値が合計値の20%以上となり、正射影が正方形又は長方形からなるペレット状添加剤含有樹脂組成物であり、2種以上の異なる組成物を混合して使用する際には、正射影の隣接する2辺の長さの比が1から1.4で、2辺の合計値を10点測定した時の平均をa、標準偏差をbとしたときb/aの値が0.1を越えない添加剤含有熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 添加剤ペレットについて比重や重量等の特別な調整を要することなく、解膠性と定量供給性に優れ、高希釈倍率設定が可能なマスターバッチを提供でき、ベースカラー方式による被添加樹脂への添加も可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 添加剤含有樹脂組成物と被添加樹脂をブレンダーやミキサーで混合操作を行わず、定量供給装置を使用して成形機のスクリー上部に直接供給する場合に用いる添加剤含有熱可塑性樹脂組成物において、ペレットの形状を縦(y)、横(x)高さ(z)の方向から長さを測定して、その最大値の合計、すなわち $x+y+z$ の値が4.6mm以下の大きさで、かつ、最小値が0.9mm以上の形状を持ったペレット状添加剤含有樹脂組成物であり、かつ $xyz$ のそれぞれの値が合計値の20%以上となり、その形状がある1方向から見たとき、すなわち正射影が正方形又は長方形からなるペレット状の添加剤含有熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1の樹脂組成物において、添加剤が相違する2種以上の添加剤含有熱可塑性樹脂組成物のペレットの混合物からなり、ペレットについてある1方向から見た形状が正方形、または、長方形のところの辺の長さを測定し、その隣接する2辺の長さの比が1から1.4であり、かつ隣接する2辺の長さの合計値を任意の10個のペレットで測定したときの平均値をaとし、その標準偏差値をbとしたとき $b/a$ の値が0.1を越えないペレット状の添加剤含有熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性樹脂成形品に対し染料及び改質剤などの添加剤を含有した樹脂組成物を添加して添加剤含有樹脂成形品を得る方法に関し、さらに詳しくは、熱可塑性添加剤含有樹脂組成物と被添加樹脂をブレンダーやミキサー等で混合操作を行わず、定量供給装置を使用して、成形機のスクリー上部に直接供給する場合において、ペレット状の添加剤含有樹脂組成物に関し、その解膠性と定量供給性を向上させ、高希釈倍率設定を可能にしたペレット状の添加剤含有熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂に染料、改質剤等の添加剤を配合する方法としては、重合反応時にこれら添加剤を添加する方法、ポリマーに添加剤を高濃度に分散または付着させたマスターバッチをナチュラルレジンに添加するマスターバッチ方法、さらには添加剤そのまま或いは添加剤と低分子量ポリエチレンのような分散剤とからなる加工顔料を直接ポリマーに添加するドライカラーリング方法等が知られている。これらのうちでもマスターバッチ法は添加時の取り扱い易さから多方面で使用されている。このマスターバッチは2種類以上の染料や改質剤等の添加剤を含み、均一に混練して一体化させたものである。

【0003】このマスターバッチの使用法は、被添加樹脂ペレットで5～50倍に希釈され、タンブラーやミキサー等で混合操作を行い、これをホッパーに投入して

加熱された成形用押出機スクリーで混練し、均一化されたものが成形されている。

【0004】そのためマスターバッチの形状は被添加樹脂ペレットと同程度の大きさにすることが重要で、形状におおきな違いがあると混合時にペレットの分離、偏在が発生することになる。

【0005】そのためマスターバッチの形状は、ある範囲で規定されることになり、マスターバッチの形状を改良することにより、その性能向上を図ることができなかった。もう一つの問題点にベースカラー方式が困難という問題がある。ベースカラー方式とは、複数の異なる成分のマスターバッチを溶融均一混合する前に必要な組成比に設定して混合し、これを被添加樹脂に添加する方式である。

【0006】この方式で最終使用される前にマスターバッチ同士を混合して使用することができればマスターバッチの製造工程の少量多種生産を多量少種生産へ変えることが可能で、製造工程の大幅な合理化、生産性の向上が計れることになる。特開昭60-18529には同様の考えかたで、難燃化剤又は充填剤を多量に含むマスターバッチを混合して使用することが提案されている。しかし、実際にはマスターバッチの分離が発生するため、ベースカラーのまま最終成形工程前に添加することは困難とされてきた。このような欠点を解決するため特開平7-216099には、発泡剤等により比重の低減、無機系充填剤により比重を重くすることが提案されている。

【0007】たしかにこの方法によればベースカラーマスターバッチごとの比重差を $0.5\text{ g/cm}^3$ 以下にコントロールすることは可能である。しかし、発泡剤、無機充填剤の添加によるコストアップや品質の劣化が発生し、発泡剤、無機充填剤の計算上の添加量と実際比率の誤差が大きく、管理項目が増大して複雑であることから、実際にこのような添加剤でコントロールして使用するには困難な点が多いのが実情である。

【0008】また、特開平7-102155にはマスターバッチの分離に起因する着色成形体の色ムラ防止のために被着色ペレットに対してマスターバッチの重量を0.45～0.95の比に設定することが提案されている。しかし、この方法では無機顔料を多量に添加する必要のある分野では形状差が大きくなり均一な混合状態を維持することは困難であるのが実情である。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】近年、安価で性能の高いペレットの定量供給機の発達により、被添加樹脂とマスターバッチを別の供給ラインから投入して成形用押出機スクリー直前に供給し、スクリー内で均一化することが可能となった。そのため、前もって被添加樹脂とマスターバッチを混合する必要がなくなり、かつ、混合後のマスターバッチと被添加樹脂の均一性維持のための

工夫、すなわち形状を一致させる等の必要がなくなった。本発明は上記従来技術と近年の定量供給装置の発達を鑑みなされたものである。すなわち、本発明の目的は被添加樹脂とマスターバッチの別経路供給方式を使用する場合に、マスターバッチの解膠性と定量供給性を改善し、従来以上の高希釈倍率設定を可能とし、マスターバッチの重量や比重の調整をすることなくベースカラー化が可能となる添加剤含有樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するため鋭意検討した結果、解膠性と定量供給性を改善し、従来以上の高希釈倍率設定を可能にし、かつマスターバッチの重量や比重の調整をすることなくベースカラー化することを、マスターバッチの形状を従来のものから大幅に小さくして、その形状を規定することにより達成できることを見出し本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明の請求項1の発明によれば、添加剤含有樹脂組成物と被添加樹脂をブレンダーやミキサーで混合操作を行わず、定量供給装置を使用して成形機のスクリュウ上部に直接供給する場合に用いる添加剤含有熱可塑性樹脂組成物において、ペレットの形状の縦、横、高さの最大値の合計が4.6mm以下で、かつ最小値が0.9mm以上であるペレット状添加剤含有樹脂組成物であり、かつ縦横高さのそれぞれの大きさが合計値の20%以上となり、かつその形状がある1方向から見たとき、すなわち正射影が正方形又は長方形からなることを特徴とするペレット状の組成物を提供するものであり、それにより解膠性と定量供給性が向上し、従来より高希釈倍率設定を可能にしたペレット状の添加剤含有熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0012】また請求項2の発明はそれに加え、上記組成物が添加剤が相違する2種以上の添加剤含有組成物のペレットの混合物からなり、ペレットについてある1方向から見た形状が正方形、または、長方形のところの辺の長さを測定し、その隣接する2辺の長さの比が1から1.4であり、かつ隣接する2辺の長さの合計値を任意の10個のペレットで測定したときの平均値を $a$ とし、その標準偏差値を $b$ としたとき $b/a$ の値が0.1を越えないペレット状の添加剤含有樹脂組成物であることにより、重量や比重の調整をすることなしにベースカラー方式により被添加樹脂に染料及び改質剤を添加することができる樹脂組成物である。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明においてペレットの形状の縦( $y$ )、横( $x$ )、高さ( $z$ )の合計が4.6mm以下になるようにするには、従来のストランドカット方式等による製造装置を使用して、規定の形状を得ることは困難であり、設備の設定の変更、又は、改造を必要とする。具体的には押出機の吐出口の数を従来より多くする

か、ペレタイザーの時間あたりのカット回数を多くするなど少なくとも一方を変更する必要がある。又、押出機の中で熔融された樹脂を吐出部で水冷却しながらカットする方法については、通常オレフィン樹脂に、その製法が用いられているが、カットと同時に変形して全体に球形に近づこうとするため円柱形にはならず、1方向からの形状が正方形又は長方形にすることは不可能である。よって、ストランドを十分に冷却してカットすることが必要となる。

【0014】本発明組成物において用いられる添加剤とは熱可塑性樹脂の成形品を得るのに利用可能なものであればいずれも使用できる。染料としては特に限定されるものではなく、有機染料、無機染料、及び染料の中から熔融樹脂への添加時に熱分解を起こさせないものであれば使用可能である。また改質剤は、金属石鹸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、抗菌剤など公知の改質剤であり、熔融樹脂への添加時に熱分解を起こさないものであれば特に限定されない。このような添加剤の添加剤含有樹脂組成物における濃度は0.1%から90%である。

【0015】本発明において使用される樹脂とは、常温において固体であり、かつ使用する被添加樹脂と同種か又は相溶するもので、押出機の熱履歴によって熱分解や熱劣化による明らかな変性を起こさないものであればいずれも使用でき、好ましくはポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、ポリエステル系等の各種樹脂があげられる。これら以外でも添加剤の分散性が良好で、被添加樹脂との相溶性が良いものであり、常温で固体であれば特に問題はない。

【0016】形状については通常市販されているものや再生用のチップ、フレーク、フィルムの圧縮粒状物等の形状であれば問題なく、縦横高さのどの1辺をとっても20mm以上のものは考慮していない。すなわち、形状が球状、円柱状、立方状、フレーク状のものであれば問題ない。

【0017】本発明において規定された形状とは具体的には長方体、円柱状、楕円柱状、四角錐があげられる。特に長方体と円柱状は押出機、水槽、ペレタイザーという装置の組み合わせで製造可能であり、吐出口部の穴の数の増設、又はペレタイザーの回転刃の速度増、又は刃の枚数の増設の少なくとも1つ以上を通常使用されているものから変更することによって製造可能となる。

【0018】熱可塑性樹脂を熔融し、吐出部から出た直後に水中でカットして形状を扁平にした球形のものは、平面がないためペレット同士の接触が点のみとなり、単位体積あたりのマスターバッチ同士の接触面積が少なくなる。その結果マスターバッチの表面摩擦による分離防止の働きが弱くなり、偏在の原因となるため望ましくない。

【0019】従来のマスターバッチは被添加樹脂の形状

に近いものであったため比重の影響を考慮する必要があった。本発明では被添加樹脂とは別経路でスクリー部に供給される定量供給装置を使用する場合を想定しており、本発明者らは、この場合単位体積中のマスターバッチ同士の接触面積が大きくなると比重による偏在、分離を考慮せずとも均一状態の維持が可能であることを見出し、それを形状で規定することにより提供できることを知得し、本発明に到達したのである。

【0020】また、具体的な形状となると円柱形の場合、円の直径が0.3から1.5mm、柱の高さが0.3から1.5mm程度のものが望ましい。ちなみに円の直径が1.0mm、柱部の長さが1.0mmの時は $x+y+z$ の値が3.0となる。

【0021】従来のマスターバッチは希釈倍率を成形用押出機スクリー部の分配性能から上限を設定しており、5〜50倍が通常であった。しかし、この前提条件となるマスターバッチの形状が大幅に小さくなるとスクリー部へ投入された直下の段階で従来のマスターバッチの体積が大幅に分配されていることになる。具体的に円柱形で見てみると、直径3.5mm、長さ3.5mmのものと直径1.0mm、長さ1.0mmのものを比較すると、約43倍の体積差がある。すなわち、スクリー部によって43分の1に分配する部分が必要なくなる。逆に同じスクリー部を使用した場合を考えると、より高い希釈倍率に設定しても従来の希釈均一性を維持できることになる。

【0022】本発明はペレット状の添加剤組成物であり、粉体状、顆粒状、フレーク状のものは本発明の範囲に入らないことを示している。粉体又は顆粒、フレーク状物は微細な粒子を含み易く、かつフィーダーを通過する間に形状が壊れやすく、より小さいものへ変形することになる。微細粒子の量が一定量を越えると組成物の飛散と静電気による付着や分離の問題が顕在化するため望ましくないためである。

【0023】本発明において添加剤樹脂組成物が混合される数は問題にならない。ベースカラー方式に用いる場合、ベースとして設定される種類が何種類になろうとも、設定が多くなることによる弊害は存在しない。

【0024】本請求項2項に示されている「添加剤が相違する2種以上の添加剤含有樹脂組成物のペレットの混合物からなる」とは、ベースカラー方式による添加を想定したものである。ベースカラー方式とは、まずマスターバッチ中に主要な1種類又は組成比率が固定可能な数種類の添加剤をある濃度に設定して分散し、ペレット化する。同様にして最終的に成形品に含まれる全添加剤成分ごとにマスターバッチを生産して、このマスターバッチを必要な組成に混合して使用する方法である。従来は成形品の様々な色に対応して色数に一致するマスターバッチの数を押出機で製造しなければならなかったため、押出機の洗浄回数が生産数量に比して多くなり、生産性が悪いという問題があった。しかしこの方式によれば洗

浄回数はベースカラーとして設定した数に限定され、大量生産化が可能となる。

【0025】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を説明する。なお、実施例、比較例中の部%は全て重量部、重量%を示す。実験はA、Bに分けて実施した。

【0026】実験A：解膠性、希釈倍率の比較

実験B：定量供給安定性の比較

【0027】〈実験A：解膠性、希釈倍率の比較〉

比較例1

従来品の標準として添加剤成分が、カーボン（三菱化学社製 カーボンブラック#30）2部、酸化チタン（デュボン社製 R101）10部、ポリプロピレン（PP）（密度0.921、MFR26）88部を使用して押出機で熔融押出して、形状が円柱形で長さ3.5mm、直径3.5mmのマスターバッチを得た。これを25倍に希釈して成形プレートを6点作成し標準とした。

【0028】比較例2

希釈倍率を60倍に設定し、比較例1と同様の成形プレートを得ることを目標とし、同様にカーボン4.8部酸化チタン24部、PP71.2部を使用して押出機で熔融押出して形状が円柱形で長さ3.5mm、直径3.5mmのマスターバッチを得た。これを60倍に希釈して成型プレートを6点作成した。

【0029】実施例1〜3と比較例3

添加剤としてカーボン18.7部、PP81.3部の配合と酸化チタン40部とPP60部の配合のそれぞれを押出機で熔融押出して、下記形状のマスターバッチを得た。実施例1として形状が円柱形で長さ1.5mm、直径1.5mmのマスターバッチを得た。実施例2として形状が円柱形で長さ1.0mm、直径1.0mmのマスターバッチを得た。実施例3として形状が円柱形で長さ0.6mm、直径0.6mmのマスターバッチを得た。比較例3として形状が円柱形で長さ1.8mm、直径1.8mmのマスターバッチを得た。

【0030】上記カーボンマスターバッチを30部、酸化チタンマスターバッチを70部混合して定量供給装置を使用して70倍に希釈して成形プレートを作成し、標準と比較した。

【0031】実施例4

添加剤としてカーボン24部とPP76部の配合と、酸化チタン60部とPP40部のそれぞれの配合を押出機で熔融押出して形状が立方体で各辺が1.5mmのマスターバッチを33.3部、酸化チタンマスターバッチを66.7部配合して混合し、100倍に希釈して成形プレートを各6点作成し標準と比較した。

【0032】マスターバッチ作成時と成形品作成時にはともに2軸押出機を使用して、混練性能を同一にした。解膠性能は標準となる比較例1と明度差 $\Delta L$ を比較することとで検討した。灰色の場合、色差計の $a b$ 値は差を発現

しにくく、解膠不足による色の差はL値に現れやすいためである。また、希釈性能は製品内の6点のプレートの色相のフレから検討した。すなわち、6点の間の色差 $\Delta$

E値の最大値で求め、表1にまとめた。

【0033】

【表1】

表1. 標準とのL値差とプレート6点内の $\Delta E$ 最大値

	形状 長さ 直径(?)	希釈倍率	$\Delta L$	6点間 $\Delta E$ の 最大値
比較例1	3.5mm 3.5mm	25	-	0.41
比較例2	3.5mm 3.5mm	60	+1.88	2.70
比較例3	1.8mm 1.8mm	70	+1.43	0.80
実施例1	1.5mm 1.5mm	70	+0.83	0.38
実施例2	1.0mm 1.0mm	70	-0.23	0.44
実施例3	0.6mm 0.6mm	70	+0.95	0.67
実施例4	各辺 1.5mm	100	+0.66	0.45

上記結果の $\Delta L$ から、形状の直径が0.6~1.5mmの時の解膠性が他の形状よりも優れており、製品内の色のフレも小さいことがわかる。

【0034】また、本発明の形状のものは希釈倍率を従来の25倍から70倍や100倍に上げてても、標準となる比較例1のように6点間 $\Delta E$ の最大値が小さいことがわかる。

【0035】(実験B 定量供給安定性の比較)

比較例4~7と実施例5~7

1時間あたり6kg/Hrの吐出に設定し、15秒間に25gの吐出量になっていることを確認するため15秒間の吐出量を10個サンプリングして、その値から平均値c、標準偏差dを求め、 $d/c$ の値を求めた。形状ごとの結果を表2にまとめた。形状のa/bとは、請求項にあるペレットの2辺の長さの合計の平均をa、標準偏差

をbとしたときの値である。

【0036】比較例4は比較例1のマスターバッチを使用し、比較例5比較例3のマスターバッチを使用し、比較例6は比較例4のマスターバッチを使用し、比較例7は実施例4の組成と形状の条件でカットの設定を2点設定にして形状にばらつきを与えたものを使用した。実施例5は実施例1のマスターバッチを使用し、実施例6は実施例2のマスターバッチを使用し、実施例7は実施例3のマスターバッチを使用した。

【0037】下記の結果から、比較例4及び5では形状がそろっていても、形状が大きい場合、供給性にはバラツキがあることを示している。比較例6は形状が小さいため形状にバラツキが出やすいことを示している。

【0038】

【表2】

表2. 形状ごとのa/b (形状のばらつき) と  
d/c (定量供給精度)

	形状mm 長さ 直径	形状の a/b	d/c
比較例4	3.5 3.5	0.065	0.015
比較例5	1.8 1.8	0.071	0.012
比較例6	0.4 0.4	0.097	0.009
実施例5	1.5 1.5	0.079	0.008
実施例6	1.0 1.0	0.072	0.007
実施例7	0.6 0.6	0.068	0.007

【0039】

【発明の効果】本発明の添加剤含有樹脂組成物ではマスターバッチを定量供給装置を使用して被添加樹脂と別経路で成形機スクリーン上部へ投入する際、規定の形状に

より比重差に関係なく高希釈倍率でかつ定量精度の高いマスターバッチを提供でき、ベースカラー方式による被添加樹脂への添加も可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C08L 101/00

識別記号

F I  
C08L 101/00